

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP2004/009353

04.8.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年12月25日

出願番号
Application Number: 特願2003-431562

[ST. 10/C]: [JP2003-431562]

出願人
Applicant(s): 京セラ株式会社

REC'D 24 SEP 2004
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川

洋

出証番号 出証特2004-3081665

【書類名】 特許願
【整理番号】 0000336011
【提出日】 平成15年12月25日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01G
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 京セラ株式会社大阪
玉造事業所内
【氏名】 池内 浩一郎
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 京セラ株式会社大阪
玉造事業所内
【氏名】 東原 伸浩
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 京セラ株式会社大阪
玉造事業所内
【氏名】 佐古田 秀人
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 京セラ株式会社大阪
玉造事業所内
【氏名】 中川 敦之
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号 京セラ株式会社大阪
玉造事業所内
【氏名】 段 儀治
【特許出願人】
【識別番号】 000006633
【住所又は居所】 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
【氏名又は名称】 京セラ株式会社
【代表者】 西口 泰夫
【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003-185894
【出願日】 平成15年 6月27日
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 005337
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

凸面を有した基体の表面に断面が凸曲面状の金属メッキ膜を形成する工程Aと、前記金属メッキ膜をセラミックグリーンシートの主面に転写するか、もしくはセラミックグリーンシートを前記金属メッキ膜の主面に転写する工程Bと、

前記セラミックグリーンシート及び金属メッキ膜を同時に加熱し、前記セラミックグリーンシートを、前記金属メッキ膜を形成している金属の融点よりも低い温度で焼成することによってセラミック層上に導体層が被着されたセラミック電子部品を得る工程Cと、を含むセラミック電子部品の製造方法。

【請求項2】

前記工程Cにおけるセラミックグリーンシートの焼成温度が金属メッキ膜を形成している金属の再結晶温度よりも高いことを特徴とする請求項1に記載のセラミック電子部品の製造方法。

【請求項3】

前記基体が円筒状もしくは円柱状を成しており、前記工程Aにおいて、前記基体を軸周りに回転させながら、その一部をメッキ槽のメッキ液に浸漬するとともに、前記基体と前記メッキ槽との間のメッキ液に電界を印加することによって前記金属メッキ膜が形成されることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のセラミック電子部品の製造方法。

【請求項4】

前記基体表面の曲率半径が50mm～2000mmであることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載のセラミック電子部品の製造方法。

【請求項5】

前記基体の表面に前記金属メッキ膜の析出領域を規制するマスク層が形成されていることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載のセラミック電子部品の製造方法。

【請求項6】

前記マスク層が、ダイヤモンド・ライク・カーボン (DLC) もしくはグラファイト・ライク・カーボン (GLC) から成ることを特徴とする請求項5に記載のセラミック電子部品の製造方法。

【請求項7】

前記マスク層の側面と下面との間に形成される角部の角度が90度以下であることを特徴とする請求項5または請求項6に記載のセラミック電子部品の製造方法。

【請求項8】

前記金属メッキ膜を析出させる基体の表面が、窒化チタンアルミニウム、窒化クロム、窒化チタン、窒化チタンクロム、炭窒化チタン、炭化チタン、導電性DLCの少なくとも一種から成るとともに、表面粗さが最大高さRyで0.5μm以下であり、且つ、前記基体表面の比抵抗が10⁻³Ωcm以下であることを特徴とする請求項1乃至請求項7のいずれかに記載のセラミック電子部品の製造方法。

【請求項9】

前記工程Aで得た金属メッキ膜が、一旦、樹脂フィルム上に転写された後、前記工程Bにおいて前記金属メッキ膜がセラミックグリーンシートの主面に再転写されるか、もしくは、セラミックグリーンシートが前記金属メッキ膜の主面に転写されることを特徴とする請求項1乃至請求項8のいずれかに記載のセラミック電子部品の製造方法。

【請求項10】

前記工程Bで得た金属メッキ膜転写後のセラミックグリーンシートを複数枚準備して、これらを積層することにより積層体を形成し、しかる後、前記工程Cにおいて前記積層体を焼成することによって積層体中のセラミックグリーンシートをセラミック層に成すとともに、積層体中の金属メッキ膜を導体層と成すことを特徴とする請求項1乃至請求項9のいずれかに記載のセラミック電子部品の製造方法。

【請求項11】

前記メッキ液は非導電性微粒子を含んで成り、該非導電性微粒子が基体表面に析出した金

属成分に付着することによって非導電性微粒子を含む金属メッキ膜が形成されることを特徴とする請求項1乃至請求項10のいずれかに記載のセラミック電子部品の製造方法。

【請求項12】

前記金属メッキ膜は、該膜表面に露出する非導電性微粒子の露出面積が、金属メッキ膜の面積に対して0.01～40%の範囲にあることを特徴とする請求項11に記載のセラミック電子部品の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】セラミック電子部品の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、セラミック層と所定パターンの導体層とを組み合わせて構成されているコンデンサやインダクタ、フィルタ、回路基板等のセラミック電子部品の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来より、コンデンサやインダクタ、フィルタ、回路基板等の電子部品を形成するのにセラミック材料が用いられている。

【0003】

このような従来のセラミック電子部品として、例えば、所定の誘電率を有した複数個のセラミック層を、間に第1の内部電極と第2の内部電極とを交互に介在させて積層するとともに、該積層体の側面や正面に前記第1、第2の内部電極にそれぞれ電気的に接続される一対の外部電極を設けてなる積層セラミックコンデンサ等がよく知られており、かかる積層セラミックコンデンサは、一対の外部電極を介して第1の内部電極と第2の内部電極との間に所定の電圧を印加し、第1の内部電極—第2の内部電極間に配されているセラミック層に所定の静電容量を形成することによってコンデンサとして機能するようになっている。

【0004】

また上述した積層セラミックコンデンサは以下の工程を経て製作される（例えば、特許文献1参照。）。

【0005】

まず、所定のセラミック材料粉末に有機バインダ及び有機溶剤を添加・混合してスラリー状の無機組成物を作製し、これを従来周知のドクターブレード法等によって所定厚みのシートに成形加工してセラミックグリーンシートを形成する。

【0006】

次に、得られたセラミックグリーンシートの正面に従来周知のスクリーン印刷等によってニッケル等の金属を主成分とする導体ペーストを所定パターンに印刷・塗布し、これを複数枚、積み重ねることによってセラミックグリーンシートの積層体を形成する。

【0007】

続いて、前記積層体を高温で焼成することによって導体ペーストを内部電極に、セラミックグリーンシートをセラミック層に成し、最後に、前記積層体の端面等に従来周知のディッピング法等によって導体ペーストを塗布し、これを焼き付けて外部電極を形成することによって積層セラミックコンデンサが製作される。

【特許文献1】特開2000-243650号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ところで、近年、電子機器の小型化に伴い、セラミック電子部品の小型化が求められており、上述した積層セラミックコンデンサの場合、個々のセラミック層や内部電極を薄く形成するための種々の検討がなされている。

【0009】

例えば、上述した従来の積層セラミックコンデンサにおいて、内部電極の厚みを薄くするには、内部電極の形成に使用されている導体ペースト中に含まれる金属粉末の平均粒径を、例えば、0.3μm程度に極めて小さくすることが重要とされている。

【0010】

しかしながら、導体ペースト中に含まれている金属粉末の粒径を極めて小さくした場合、導体ペースト中で金属粉末同士が凝集することに起因して金属粉末の分散性が悪くなっ

てしまうことから、スクリーン印刷等に適した特性を備えた導体ペーストを得ることが困難であるという欠点を有していた。

【0011】

また仮に、導体ペースト中に含まれている種々の成分を調整することによりスクリーン印刷等に適した特性をもった導体ペーストを得ることができたとしても、これをセラミックグリーンシート上に薄く塗布して焼成すると、焼成の際に導体ペースト中の金属粉末が移動することによって内部電極の連続性が著しく喪失される不都合があり、最悪の場合、内部電極が分断されてしまう欠点を有していた。

【0012】

そこで上記欠点を解消するために、内部電極となる金属メッキ膜を予め形成しておき、これをセラミックグリーンシートに転写することで厚みの薄い内部電極を形成することが考えられる。

【0013】

しかしながら、予め形成しておいた金属メッキ膜をセラミックグリーンシートに転写して内部電極を形成する場合、金属メッキ膜の析出時に金属メッキ膜中に大きな内部応力（引張応力）を生じるという不都合がある。それ故、金属メッキ膜の析出に使用される基材の表面が平坦である場合、金属メッキ膜を基材より剥離させると、金属メッキ膜は析出方向と反対側の方向に突出した形の反りを生じようとして、セラミックグリーンシートへの転写時、セラミックグリーンシートもしくは金属メッキ膜に変形やクラックを発生したり、或いは、焼成時にデラミネーションやクラックを発生するという欠点が誘発される。

【0014】

本発明は上記欠点に鑑み案出されたもので、その目的は、導体層の厚みを薄くして小型のセラミック電子部品を製作することができ、しかも導体層やセラミック層に変形やクラック等の不具合が生じるのを有効に防止することができるセラミック電子部品の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明のセラミック部品の製造方法は、凸曲面を有した基体の表面に断面が凸曲面状の金属メッキ膜を形成する工程Aと、前記金属メッキ膜をセラミックグリーンシートの主面に転写するか、もしくはセラミックグリーンシートを前記金属メッキ膜の主面に転写する工程Bと、前記セラミックグリーンシート及び金属メッキ膜を同時に加熱し、前記セラミックグリーンシートを、前記金属メッキ膜を形成している金属の融点よりも低い温度で焼成することによってセラミック基体上に金属膜が被着されたセラミック電子部品を得る工程Cと、を含むことを特徴とするものである。

【0016】

また本発明のセラミック部品の製造方法は、前記工程Cにおけるセラミックグリーンシートの焼成温度が金属メッキ膜を形成している金属の再結晶温度よりも高いことを特徴とするものである。

【0017】

更に本発明のセラミック部品の製造方法は、前記基体が円筒状もしくは円柱状を成しており、前記工程Aにおいて、前記基体を軸周りに回転させながら、その一部をメッキ槽のメッキ液に浸漬するとともに、前記基体と前記メッキ槽との間のメッキ液に電界を印加することによって前記金属メッキ膜が形成されることを特徴とするものである。

【0018】

また更に本発明のセラミック部品の製造方法は、前記基体表面の曲率半径が50mm～2000mmであることを特徴とするものである。

【0019】

更にまた本発明のセラミック部品の製造方法は、前記基体の表面に前記金属メッキ膜の析出領域を規制するマスク層が形成されていることを特徴とするものである。

【0020】

また更に本発明のセラミック部品の製造方法は、前記マスク層が、ダイヤモンド・ライク・カーボン (DLC) もしくはグラファイト・ライク・カーボン (GLC) から成ることを特徴とするものである。

【0021】

更にまた本発明のセラミック部品の製造方法は、前記マスク層の側面と下面との間に形成される角部の角度が90度以下であることを特徴とするものである。

【0022】

また更に本発明のセラミック部品の製造方法は、前記金属メッキ膜を析出させる基体の表面が、窒化チタンアルミニウム、窒化クロム、窒化チタン、窒化チタンクロム、炭窒化チタン、炭化チタン、導電性DLCの少なくとも一種から成るとともに、表面粗さが最大高さRyで0.5μm以下であり、且つ、前記基体表面の比抵抗が10⁻³Ωcm以下であることを特徴とするものである。

【0023】

更にまた本発明のセラミック部品の製造方法は、前記工程Aで得た金属メッキ膜が、一旦、樹脂フィルム上に転写された後、前記工程Bにおいて前記金属メッキ膜がセラミックグリーンシートの主面に再転写されるか、もしくは、セラミックグリーンシートが前記金属メッキ膜の主面に転写されることを特徴とするものである。

【0024】

また更に本発明のセラミック電子部品の製造方法は、前記工程Bで得た金属メッキ膜転写後のセラミックグリーンシートを複数枚準備して、これらを積層することにより積層体を形成し、かかる後、前記工程Cにおいて前記積層体を焼成することによって積層体中のセラミックグリーンシートをセラミック層に成すとともに、積層体中の金属メッキ膜を導体層と成すことを特徴とするものである。

【0025】

更にまた本発明のセラミック電子部品の製造方法は、前記メッキ液は非導電性微粒子を含んで成り、該非導電性微粒子が基体表面に析出した金属成分に付着することによって非導電性微粒子を含む金属メッキ膜が形成されることを特徴とするものである。

【0026】

また更に本発明のセラミック電子部品の製造方法は、前記金属メッキ膜は、該膜表面に露出する非導電性微粒子の露出面積が、金属メッキ膜の面積に対して0.01～40%の範囲にあることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、凸曲面を有した基体の表面に断面が凸曲面状の金属メッキ膜を形成し、得られた金属メッキ膜をセラミックグリーンシートの主面に転写するようにしたことから、金属メッキ膜を析出させる際、金属メッキ膜中に内部応力（引張応力）が生じても、金属メッキ膜を基体より剥離させると凸曲面状の金属メッキ膜は平坦化する方向に変形する。したがって、金属メッキ膜をセラミックグリーンシートの主面に転写した際、セラミックグリーンシートや金属メッキ膜に変形やクラックが発生したり、焼成の際にデラミネーションやクラックを発生するといった不都合が有効に防止されることとなり、セラミック電子部品の生産性を向上させることができる。

【0028】

また本発明によれば、上述した金属メッキ膜は、セラミックグリーンシートを焼成する際、金属メッキ膜を形成する金属の融点より低い温度で焼成されることから、焼成時に金属メッキ膜が溶けて金属メッキ膜が分断されることもなく、連続性に優れた導体層を形成することができる。

【0029】

更に本発明によれば、セラミックグリーンシートの焼成温度を、金属メッキ膜を形成している金属の再結晶温度よりも高く設定することにより、セラミックグリーンシートの焼成時、金属メッキ膜を形成している金属の再結晶化が進むことで金属が適度に軟化し、セ

セラミックグリーンシート中のセラミック粒子が金属メッキ膜の表面に入り込む。これにより、金属メッキ膜とセラミックグリーンシートの密着力が向上し、構造欠陥の少ないセラミック電子部品を得ることができるようになる。

【0030】

また更に本発明によれば、金属メッキ膜が析出される基体を円筒状もしくは円柱状に成し、金属メッキ膜の析出工程において、前記基体を軸周りに回転させながら、その一部をメッキ槽のメッキ液に浸漬するとともに、前記基体と前記メッキ槽との間のメッキ液に電界を印加することによって金属メッキ膜を形成することにより、金属メッキ膜を連続的に形成して生産性の向上に供することができるとともに、基体とメッキ槽との間の電流密度を略均一になして、金属メッキ膜を略一定の厚みで形成することができるようになる。

【0031】

更にまた本発明によれば、前記基体の表面に前記金属メッキ膜の析出領域を規制するマスク層を形成しておくことにより、フォトエッチング等の煩雑な工程を経ることなく、基体をメッキ液に浸漬してメッキ槽との間に電界を印加するだけで所望するパターンの金属メッキ膜を容易に得ることができ、セラミック電子部品の生産性を向上させることができとなる。

【0032】

また更に本発明によれば、前記マスク層をダイヤモンド・ライク・カーボン (DLC) もしくはグラファイト・ライク・カーボン (GLC) により形成しておけば、比較的厚みの薄いマスク層によって十分な電気絶縁性を得ることができる上に、金属メッキ膜を基体より剥離させる際の剥離性を良好となすことができ、しかも上記DLCやGLCは硬質であることから、金属メッキ膜をセラミックグリーンシートに直接、転写する場合には、セラミックグリーンシートがマスク層表面に付着することは殆どなく、安定した転写を繰り返すことができるという利点がある。

【0033】

更にまた本発明によれば、前記マスク層の側面と下面との間に形成される角部の角度を90度以下にしておけば、基体と接する金属メッキ膜の下面の面積が上面の面積よりも小さくなることから、金属メッキ膜をセラミックグリーンシート等に転写する際に、金属メッキ膜の外周部がマスク層に引っ掛かるることは殆どなく、金属メッキ膜の‘抜け’を良好となすことができる。

【0034】

また更に本発明によれば、金属メッキ膜が析出される基体の表面を窒化チタンアルミニウム、窒化クロム、窒化チタン、窒化チタンクロム、炭窒化チタン、炭化チタン、導電性DLCの少なくとも一種により形成するとともに、基体表面の表面粗さを最大高さRyで0.5 μ m以下に設定し、その比抵抗を $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 以下に設定しておくことにより、基体の表面に金属メッキ膜を析出させる際、基体とメッキ槽との間の電流密度はより均一なものとなり、金属メッキ膜の厚みをより等しく揃えることができるようになる。しかもこの場合、基体表面の硬度は高く、表面状態は極めて平滑であることから、金属メッキ膜の剥離性も良好である。

【0035】

更にまた本発明によれば、金属メッキ膜を、一旦、樹脂フィルム上に転写した後、セラミックグリーンシート上に再転写するようにすれば、セラミックグリーンシートが硬質材料により形成されている基体表面のマスク層に対して直接、接触することはないことから、セラミックグリーンシートをマスク層との接触によって損傷させることなく金属メッキ膜をセラミックグリーンシートに対して良好に転写することができるという利点がある。

【0036】

また更に本発明によれば、非導電性微粒子を含んだメッキ液を用いることにより、非導電性微粒子が基体表面に析出した金属成分に付着することによって非導電性微粒子を含む金属メッキ膜が形成されることから、金属メッキ膜と基体との密着力が比較的小くなり金属メッキ膜を基体から容易に剥離することが可能となる。

【0037】

更にまた本発明によれば、該膜表面に露出する非導電性微粒子の露出面積が、金属メッキ膜の面積に対して0.01～40%の範囲にすることにより、金属メッキ膜を基体から容易に剥離でき、金属メッキ膜の変形を未然に防止することができる。0.01%未満であると、基体表面に金属部分が多く析出され、基体表面と密着力が高くなり、基体表面から金属メッキ膜を剥離する際に、金属メッキ膜が変形する場合がある。一方、40%を超えると金属メッキ膜の金属部分が減少して金属メッキ膜自体の強度が低下するので、基体表面から金属メッキ膜を剥離する際に、金属メッキ膜にクラックが生じる場合がある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0038】

以下、本発明を添付図面に基づいて詳細に説明する。

【0039】

(第1実施形態)

図1は本発明の第1実施形態に係る製造方法によって製作したセラミック電子部品としての積層セラミックコンデンサを示す断面図であり、同図に示す積層セラミックコンデンサ1は、大略的に、絶縁層2と、導体層としての内部電極3と、セラミック層4と、外部電極5とで構成されている。

【0040】

積層セラミックコンデンサ1は、内部電極3と所定の誘電率を有したセラミック層4とを交互に積層して直方体形状の積層体を形成するとともに、該積層体の上下両面にセラミック層4と同一材料からなる絶縁層2を形成し、更に前記積層体の両端部に内部電極3と電気的に接続される外部電極5を被着・形成した構造を有している。

【0041】

また、積層セラミックコンデンサ1の外形は、例えば、巾1.2mm、長さ2mm、高さ1.2mmの寸法にて形成され、セラミック層4や内部電極3の積層数は30層～60層に設定される。

【0042】

また、前記内部電極3の厚みは0.5μm～2.0μm程度、またセラミック層4の厚みは1.0μm～4.0μm程度に設定される。

【0043】

これらセラミック層4の材質や厚み、積層数、内部電極3の対向面積等は、所望する静電容量の大きさによって適宜、決定される。

【0044】

かかる積層セラミックコンデンサ1は、外部電極5を介して隣合う内部電極間3-3に所定の電圧を印加し、内部電極間3-3に配されているセラミック層4に所定の静電容量を形成することによってコンデンサとして機能する。

次に、上述した積層セラミックコンデンサの製造方法について図2乃至図4を用いて説明する。

【0045】

図2は本発明の製造方法に用いられる製造装置を模式的に示す図、図3は図2の製造装置に用いられる基体11を図2のA方向から見た平面図、図4は図3の製造装置に用いられる基体表面の構造を示す拡大断面図である。

【0046】

<工程1>

まず、凸曲面を有した基体11の表面に断面が凸曲面状の金属メッキ膜9を形成する。

【0047】

前記基体11は、例えば、ステンレス等によって曲率半径200mm、長さ200mmの円柱形状もしくは円筒状をなすように形成され、その表面には比抵抗が $10^{-4} \Omega \text{cm}$ の窒化チタンによって成膜した導電性膜7が形成される。また前記導電性膜7上には、巾 $1.2 \mu\text{m} \times$ 長さ $2 \mu\text{m}$ の矩形状領域が複数個、露出するように、厚み $1 \mu\text{m}$ 程度のDL

Cから成るマスク層8が形成される。このマスク層8の側面と下面（基体11の表面）とで形成される角部の角度 α は、例えば、90度～85度に設定される。

【0048】

このような基体11の下部領域が、メッキ槽16に注入されているスルファミン酸ニッケルメッキ液17等に浸漬されるようにして、基体11を所定の回転速度で回転軸12の軸周りに回転させながら、基体11の電流密度が、例えば、 $2\text{A}/\text{dm}^2 \sim 15\text{A}/\text{dm}^2$ となるようにメッキ槽16との間に所定の電位差を設け、前述した基体11の各矩形状領域に電解メッキを施すことにより基体11の凸曲面に沿って金属メッキ膜9が形成される。

【0049】

このように、円筒状もしくは円柱状の基体11をその軸周りに回転させながら、メッキ槽16のメッキ液17に浸漬するとともに、基体11とメッキ槽16との間のメッキ液17に電界を印加して金属メッキ膜9を形成することにより、金属メッキ膜9を連続的に形成することができ、これによって積層セラミックコンデンサの生産性を向上させることができるとなる。しかもこの場合、基体11とメッキ槽17との間の電流密度は略均一になることから、金属メッキ膜9を略一定の厚みで形成することもできるようになる。

【0050】

尚、前記基体11の回転軸12は、その両端部が図示しない軸受けによって支持されており、基体11が上下左右の移動しない構造となっている。このような回転軸12と原動機の主軸とを連結して、原動機の回転運動を伝達させることにより基体11が所定の速度で軸周りに回転するようになっている。

【0051】

また、基体11の回転軸12は回転ブラシを介して電源装置13と電気的に接続されており、これによって基体11を電解メッキにおける陰極として機能させるようになっている。一方、メッキ槽16は、その内部でメッキ液17を保持するとともに、電解メッキに際して陽極として機能するものであり、その内面は、例えば、基体11の外表面と同心円上に配され、メッキ槽16との間にメッキ液17を充填するための所定の間隙、例えば、 $5 \sim 30\text{mm}$ の間隙を形成している。

【0052】

このようなメッキ槽16内のメッキ液17は、均質な金属メッキ膜9を得るために、電界メッキを行う際、循環装置14等によって常に所定の方向に流動させておくことが好ましく、また、純度の高いニッケル金属メッキ膜9を析出するには、メッキ槽18の内面を金属メッキ膜9と同質の金属材料によって形成しておくことが好ましい。

【0053】

そして、上述のような基体11の表面に形成された金属メッキ膜9は、基体11の回転によってメッキ液中より引き上げられた後、洗浄手段15によって水洗浄及び乾燥が行われる。

【0054】

尚、上述した基体11の材料としては、先に述べたステンレス以外にも、鉄、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、タンタル、モリブデン等の導電性を備えた金属材料が用いられ、これらの金属材料の中でも、耐薬品性の観点から、ステンレス、チタンを用いるのが好ましい。

【0055】

また、前記基体表面の曲率半径は、 $50\text{mm} \sim 2000\text{mm}$ の範囲に設定しておくのが好ましく、メンテナンスの容易性や生産性等の観点からは $50\text{mm} \sim 500\text{mm}$ に設定しておくのが特に好ましい。

【0056】

更に、上述した基体表面の表面粗さは、例えば、最大高さ R_y で $0.5\mu\text{m}$ 以下に設定され、より好ましくは $R_y 0.2\mu\text{m}$ 以下に設定する。ここで、基体表面の表面粗さを小さくしておくのは、金属メッキ膜9の厚みが薄くなると、基体11の凸部が金属メッキ膜

9に転写されて金属メッキ膜9にピンホールが形成され、これを熱処理した際に構造欠陥を生じてしまう恐れがあるからである。

【0057】

また一方、前記基体11の表面に形成される導電性膜7としては、硬質でピンホール等の膜欠陥が少ない、滑らかな膜質のものを用いるのが好ましい。かかる導電性膜7としては、比抵抗が $10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 以下のものを用いるのが好ましく、電解メッキの際の電流密度の観点からは、比抵抗が $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 以下のもの、例えば、窒化チタンアルミニウム、窒化クロム、窒化チタン、窒化チタンクロム、炭窒化チタン、炭化チタン、導電性DLC等によって導電性膜7を形成するのが好ましい。また、これらの材料の中でも、金属メッキ膜9の剥離性を考慮すると、窒化チタンアルミニウム、窒化クロム、窒化チタン、窒化チタンクロム、炭窒化チタンが特に好ましく、耐久性の観点からは、窒化チタンが好ましい。

【0058】

尚、前記導電性膜7は、従来周知の薄膜形成法、例えば、スパッタリング法、イオンプレーティング法、化学的気相成長法(CVD)等によって形成される。

【0059】

また、前記導電性膜7の表面に形成されるマスク層8は、金属メッキ膜9の析出領域を規制するためのもので、金属メッキ膜が表面に析出されない程度の十分な電気絶縁性を備え、その比抵抗は、例えば、 $10^4 \Omega \text{ cm}$ 以上に設定され、ビッカース硬度Hvが100以上、摩擦係数 μ が0.3以下の膜によって形成される。このような諸特性を満足することができる材料としては、例えば、アモルファス構造のDLCやGLC等が挙げられる。

【0060】

このように、基体11の表面に金属メッキ膜9の析出領域を規制するマスク層8を形成しておくことにより、フォトエッチング等の煩雑な工程を経ることなく、基体11をメッキ液17に浸漬してメッキ槽16との間に電界を印加するだけで所望するパターンの金属メッキ膜9を容易に得ることができ、積層セラミックコンデンサの生産性を向上させることができるとなる。

【0061】

かかるマスク層8の厚みは、所望する金属メッキ膜9の厚みによって任意に設定され、金属メッキ膜9の厚みと同じか、或いは、金属メッキ膜9の厚みよりもやや厚く形成することが好ましい。これは、析出途中の金属メッキ膜9がマスク層8を乗り越えて広がるのを防止するためである。

【0062】

尚、前記マスク層8は、例えば、DLC、GLC等を従来周知のスパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法等の薄膜形成法によって基体11の表面に所定厚みに被着・形成し、かかる後、従来周知のフォトエッチング法等を採用して、得られた膜を金属メッキ膜9の析出領域に対応する複数個の開口部を有した所定パターンに加工することによって形成される。

【0063】

このようなマスク層8の材質として用いられるDLCやGLCは、その電気抵抗が高いことから、マスク層8の表面にメッキが析出することはない上に、表面の剥離性が良好で、摩擦抵抗も小さいため、金属メッキ膜9を本実施形態における被転写体である樹脂フィルム21に対して転写する際、被転写体が損傷を受けることは少なく、基体11の耐久性が高められ、長期にわたって繰り返し使用しても高品質の金属メッキ膜9を形成することができる。

【0064】

そして、上述のような基体11の表面に形成される金属メッキ膜9は、ニッケル、銅、銀、金、プラチナ、パラジウム、クロム等やこれら金属の合金からなり、従来周知の電解メッキ法にて基体11の表面に析出・形成される。

【0065】

かかる金属メッキ膜11を形成する金属としては、製造コストの観点からニッケル、銅が好ましく、その中でも焼成の際に溶解しないニッケルが特に好ましい。

【0066】

ニッケルメッキ膜の形成には、例えば、スルファミン酸ニッケルメッキ液が好適に用いられ、かかるスルファミン酸ニッケルメッキ液を用いて金属メッキ膜9を形成することにより、内部応力の少ない金属メッキ膜9を形成することができる。尚、スルファミン酸ニッケルメッキ液としては、例えば、塩化ニッケル30g/リットル、スルファミン酸ニッケル300g/リットル、ほう酸30g/リットルの組成を有した水溶液等が用いられ、そのpH値は、例えば、3.0~4.2に設定され、金属メッキ膜9中の内部応力を小さく抑えるには、pH値を3.5~4.0に設定しておくことが好ましい。またメッキ液の温度は、例えば、25℃~70℃に設定され、金属メッキ膜9中の内部応力を小さく抑えるには、45~50℃に設定しておくことが好ましい。

【0067】

ここで、上述したメッキ液17には、必要に応じて、ホウ酸、ギ酸ニッケル、酢酸ニッケル等から成るpH緩衝剤やラウリル硫酸ナトリウム等から成るピット防止剤、ベンゼンやナフタレン等の芳香族炭化水素にスルフォン酸、スルフォン酸塩、スルフォンアミド、スルフォンイミド等を付与した化学物質等から成る応力減少剤、芳香族スルフォン酸やその誘導体から成る硬化剤、ブチニオール、2ブチニ1.4ジオール、エチレンシアンヒドリン、ホルムアルデヒド、クマリン、ピリミジン、ピラゾール、イミダゾール等から成る平滑剤等を適宜、添加して用いてもよいことは言うまでもない。尚、応力減少剤の具体的な材料としては、例えば、サッカリン、パラトルエンスルフォンアミド、ベンゼンスルフォンアミド、ベンゼンスルフォンイミド、ベンゼンジスルフォン酸ナトリウム、ベンゼントリスルフォン酸ナトリウム、ナフタレンジスルフォン酸ナトリウム、ナフタレントリスルフォン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0068】

また、メッキ液17には、セラミックや樹脂からなる多数の非導電性微粒子30が添加される。これらの非導電性微粒子30は基体11との密着性に乏しいことから、多数の非導電性微粒子30をその一部が基体11と直に接するようにして金属メッキ膜9中に含有させておくことにより、金属メッキ膜9を基体11より比較的容易に剥離させることができる。

【0069】

さらに、金属メッキ膜9の剥離性を向上させるには、メッキ析出面（基体11と接する部位）に非導電性微粒子30が数多く配置されるように非導電性微粒子30を分布させておくことが好ましく、特に、金属メッキ膜9の表面に露出する非導電性微粒子30の露出面積が、金属メッキ膜9の総面積に対して0.01~40%の割合となるようになしておくことが好ましい。この値が0.01%未満であると金属メッキ膜9における金属成分の析出割合が多くなり、基体11との密着力を十分に低下させることが困難であり、また40%を超えると金属メッキ膜9中の金属成分が少なくなることによって金属メッキ膜自体の強度が低下するという不都合がある。従って、金属メッキ膜9の表面に露出する非導電性微粒子30の露出面積は、金属メッキ膜9の総面積に対して0.01~40%の割合となるように設定しておくことが好ましい。

【0070】

このような非導電性微粒子30としてセラミック材料を用いる場合は、後述するセラミックグリーンシート26のセラミック材料と同材質のものが好適に用いられる。非導電性微粒子30としてセラミック材料を用いた場合、非導電性微粒子30はセラミックグリーンシート26の焼成時に同時焼成され、セラミックグリーンシート26に含まれるセラミック成分と焼結して一体化することから、金属メッキ膜9とセラミックグリーンシート26との密着性が向上する利点がある。

【0071】

一方、非導電性微粒子30として樹脂の微粒子を用いる場合は、セラミックグリーンシート26に含まれる有機バインダと同材質のものが好適に用いられる。非導電性微粒子30として樹脂材料を用いた場合、非導電性微粒子30はセラミックグリーンシート26の焼成時に焼失して空隙を形成し、この空隙にセラミックグリーンシート26中のセラミック成分が拡散することから、この場合も金属メッキ膜9とセラミックグリーンシート26との密着性が向上する利点がある。

【0072】

なお、非導電性微粒子30の大きさとしては、金属メッキ膜9の厚みよりも小さい平均粒径のものを用いることが好ましい。このようになしておけば、金属メッキ膜9を基体11から剥離させる際、金属メッキ膜9が加圧されて変形するのを有効に防止することができる。

【0073】

また、このような非導電性微粒子30として、セラミック材料から成る非導電性微粒子30と樹脂材料から成る非導電性微粒子30とを混合して用いても構わない。

【0074】

<工程2>

次に、工程1により得た金属メッキ膜9を、一旦、樹脂フィルム20上に転写する。

【0075】

樹脂フィルム20としては、例えば、厚み $20\text{ }\mu\text{m}\sim50\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム(PETフィルム)等の主面に厚み $0.05\text{ }\mu\text{m}\sim10\text{ }\mu\text{m}$ の粘着層21を形成したものが用いられる。粘着層21は、例えば、アクリル系(溶剤系)、アクリルエマルジョン系(水系)、ブチラール系、フェノール系、シリコン系、エポキシ系等の粘着剤(溶剤系)をPETフィルム等の主面に塗布して乾燥することによって得られ、乾燥後の粘着力が例えば、 0.1 N/cm となるように調整しておくことが好ましい。

【0076】

このような樹脂フィルム20は送り出し部22によって基体11側へ順次供給され、粘着層21が形成されている側を金属メッキ膜9が形成されている基体11の表面に対し加圧ローラ23によって、例えば、 10 N の押圧力で加圧することによって樹脂フィルム20上に金属メッキ膜9が転写させる。その後、樹脂フィルム20は基体表面の周速度と同じ速度で巻き取り部24によって巻き取られる。

【0077】

このとき、マスク層8の側面と下面との間に形成される角部の角度 α を90度以下にしておけば、基体11と接する金属メッキ膜9の下面の面積が上面の面積よりも小さくなることから、金属メッキ膜9を樹脂フィルム20等に転写する際、金属メッキ膜9の外周部がマスク層8に引っ掛かるることは殆どなく、金属メッキ膜9の‘抜け’を良好となすことができる。

【0078】

尚、前記粘着層21としては、比較的低温で確実に熱分解される材料により形成され、具体的には、金属メッキ膜9に付着した場合であっても焼成に際して熱分解するアクリル系(溶剤系)、アクリルエマルジョン系(水系)、ブチラール系の粘着剤を用いるのが好ましく、これらの中でも剥離性の良好なアクリル系粘着剤を用いるのが特に好ましい。このような粘着層21の粘着力は、例えば、 $0.005\text{ N/cm}\sim1.0\text{ N/cm}$ 、また転写性の観点からは、 $0.01\text{ N/cm}\sim1.0\text{ N/cm}$ のものを用いるのが特に好ましく、剥離性の観点からは、 $0.01\text{ N/cm}\sim0.2\text{ N/cm}$ のものを用いるのが好ましい。

【0079】

また、加圧ローラ23としては、樹脂フィルム20を基体11に対して均等に加圧することができるよう、表面部分をウレタンゴムコート、ネオプレーンゴムコート、天然ゴムコート等の弾力材料によって形成したものを用いることが好ましい。

【0080】

<工程3>

次に、金属メッキ膜9が転写されている樹脂フィルム20上に、更にセラミックグリーンシート26を転写することにより金属メッキ膜9をセラミックグリーンシート26の正面に転写する。

【0081】

セラミックグリーンシート26は、例えば、厚み $12\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ のPETフィルム等から成る樹脂フィルム25上に支持された状態で樹脂フィルム20との合流位置まで供給され、セラミックグリーンシート26が樹脂フィルム20上の金属メッキ膜9と接するようにして双方の樹脂フィルム20, 25を重ね合わせ、この部分を加圧ローラ27に内設させておいたヒータによって約70℃の温度で加熱しつつ、樹脂フィルム25を加圧ローラ27によって約100Nの押圧力で樹脂フィルム20側へ加圧することによりセラミックグリーンシート26が金属メッキ膜9側に転写され、その後、セラミックグリーンシート26が剥ぎ取られた樹脂フィルム25は収納部29によって巻き取られる。

【0082】

このように、金属メッキ膜9を、一旦、樹脂フィルム20上に転写した後、セラミックグリーンシート26上に転写するようにすれば、セラミックグリーンシート26が硬質材料により形成されている基体表面のマスク層8に対して直接、接触することはないことから、セラミックグリーンシート26をマスク層8との接触により損傷させることなく金属メッキ膜9をセラミックグリーンシート26に対して良好に転写することができる。

【0083】

尚、樹脂フィルム25上に支持されたセラミックグリーンシート26は、例えば、 $1\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ の厚みに形成され、セラミック材料粉末に有機溶媒、有機バインダ等を添加・混合して得た所定のセラミックスラリーを、焼成後の厚さが $2\mu\text{m}$ 程度となるように従来周知のコーティング法または印刷法等によって樹脂フィルム25の正面に塗布した後、これを乾燥させることによって得られる。

【0084】

また、加圧ロール27としては、先に述べた加圧ローラ23と同様に、セラミックグリーンシート26を金属メッキ膜9に対して均等に加圧することができるよう、表面部分をウレタンゴムコート、ネオプレーンゴムコート、天然ゴムコート等の弾力材料によって形成したものを用いることが好ましい。

【0085】

<工程4>

次に、前述の工程3で得た金属メッキ膜9付きのセラミックグリーンシート26を複数枚準備して、これらを相互に圧着・積層することにより積層体を形成する。

【0086】

このような積層体は、例えば、60℃の温度で加熱しながら0.9MPaの圧力で仮圧着され、その後、従来周知の静水圧プレス等によって70℃の温度、50MPaの圧力で、積層体を構成する金属メッキ膜9付きのセラミックグリーンシート26を相互に圧着させることによって形成される。

【0087】

<工程5>

そして最後に、工程4で得た積層体を所定形状に切断し、これらを高温で焼成する。

【0088】

ここで重要なのは、積層体の焼成温度を、金属メッキ膜9を形成している金属の融点よりも低く、かつ該金属の再結晶温度よりも高い温度で焼成することであり、これによってセラミックグリーンシート26は積層セラミックコンデンサのセラミック層4となり、金属メッキ膜9は内部電極3となる。

【0089】

例えば、金属メッキ膜9がニッケルから成る場合、ニッケルの再結晶温度は500～550℃で、ニッケルの融点は1450℃であるため、積層体の焼成は、例えば、1300

℃の温度で行われる。

【0090】

このように金属メッキ膜9を、該メッキ膜9を形成する金属の融点より低い温度で焼成することにより、焼成時に金属メッキ膜9が熔けて金属メッキ膜9が分断されるといった不都合が確実に防止され、連続性に優れた内部電極3を形成することができる。

【0091】

またこの場合、積層体の焼成温度は、金属メッキ膜9を形成している金属の再結晶温度よりも高く設定されているため、焼成時に金属メッキ膜9を形成している金属の再結晶化が進むことで金属が適度に軟化し、セラミックグリーンシート26中のセラミック粒子が金属メッキ膜9の表面に入り込むことによって金属メッキ膜9とセラミックグリーンシート26との密着力を向上せしめ、その結果、構造欠陥の少ない積層セラミックコンデンサが得られるようになる。

【0092】

＜工程6＞

そして最後に、積層体の両端部に外部電極用の導体ペーストを塗布して焼成し、更にメッキ処理を施すことによって外部電極5が形成され、これによって製品としての積層セラミックコンデンサ1が完成する。

【0093】

以上のような第1実施形態の製造方法によれば、凸曲面を有した基体11の表面に断面が凸曲面状の金属メッキ膜9を形成し、得られた金属メッキ膜9をセラミックグリーンシート26の主面に転写するようにしたことから、金属メッキ膜9を析出させる際、金属メッキ膜9中に内部応力（引張応力）が生じても、金属メッキ膜9を基体11より剥離させると凸曲面状の金属メッキ膜9は平坦化する方向に変形する。したがって、金属メッキ膜9をセラミックグリーンシート26の主面に転写する際、セラミックグリーンシート26や金属メッキ膜9に変形やクラックが発生したり、焼成の際にデラミネーションやクラックを発生するといった不都合が有効に防止され、積層セラミックコンデンサ1の生産性を向上させることができる。

【0094】

（第2実施形態）

次に本発明の第2実施形態について図5を用いて説明する。尚、先に述べた第1実施形態と同様の工程については重複する説明を省略し、また製造装置の構成についても同一の参照符を付して重複する説明を省略することとする。

【0095】

本実施形態が第1実施形態と異なる点は、樹脂フィルム20に、一旦、転写した金属メッキ膜9を、樹脂フィルム25上に保持されているセラミックグリーンシート26の表面に転写させることようにしたことである。

【0096】

この場合、金属メッキ膜9が転写されたセラミックグリーンシート26は収納部29によって樹脂フィルム26ごと巻き取られることとなる。

【0097】

このような第2実施形態においても、先に述べた第1の実施形態と全く同様の効果が得られる。

【0098】

（第3実施形態）

次に本発明の第3実施形態について図6を用いて説明する。尚、先に述べた第1実施形態と同様の工程については重複する説明を省略し、また製造装置の構成についても同一の参照符を付して重複する説明を省略することとする。

【0099】

本実施形態が第1実施形態と異なる点は、基体11上に析出させた金属メッキ膜9を、樹脂フィルム25上で保持されているセラミックグリーンシート26の主面に直接、転写

するようにした点である。

【0100】

このような第3実施形態においても、先に述べた第1の実施形態と全く同様の効果が得られる。

【0101】

また、メッキ膜形成装置に用いられる基体11のマスク層8がダイヤモンド・ライク・カーボン(DLC)もしくはグラファイト・ライク・カーボン(GLC)により形成されている場合、セラミックグリーンシート26がマスク層8の表面に付着することは殆どないため、安定した転写を繰り返すことができる。

【0102】

尚、本発明は上述の第1実施形態～第3実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々の変更、改良等が可能である。

【0103】

例えば、上述の第1～第3実施形態においては、積層セラミックコンデンサを製造する場合を例にとって説明したが、積層セラミックコンデンサ以外のセラミック電子部品、例えば、インダクタ、フィルタ、回路基板等の他のセラミック電子部品を製造する場合においても本発明が適用可能であることは言うまでもない。

【図面の簡単な説明】

【0104】

【図1】本発明の第1実施形態に係る製造方法によって製作したセラミック電子部品としての積層セラミックコンデンサを示す断面図である。

【図2】本発明の製造方法に用いられる製造装置の構成を模式的に示す図である。

【図3】図2の製造装置に用いられる基体11を図2のA方向から見た平面図である。

【図4】図3の製造装置に用いられる基体表面の構造を示す拡大断面図である。

【図5】本発明の第2実施形態に係る製造方法に用いられる製造装置の構成を模式的に示す図である。

【図6】本発明の第3実施形態に係る製造方法に用いられる製造装置の構成を模式的に示す図である。

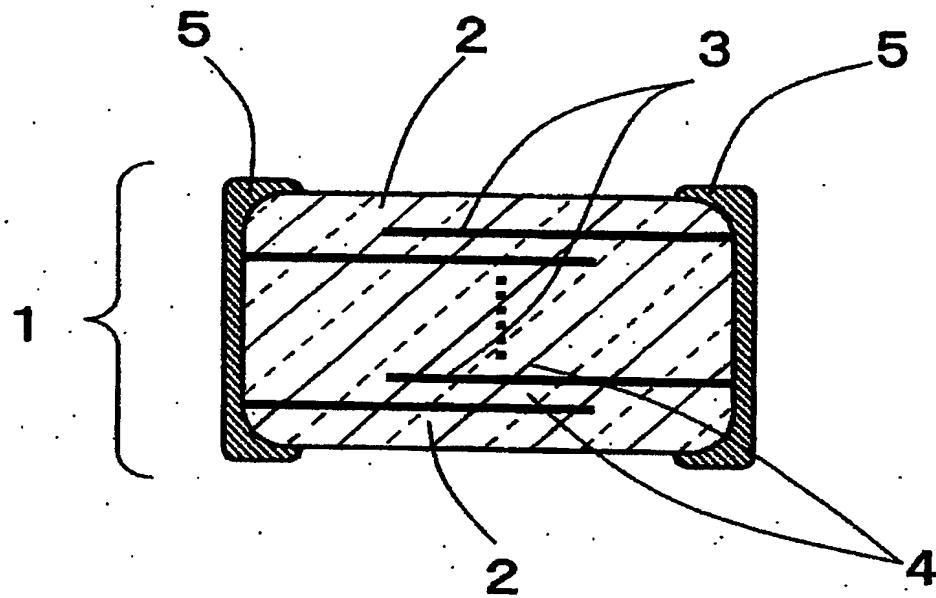
【符号の説明】

【0105】

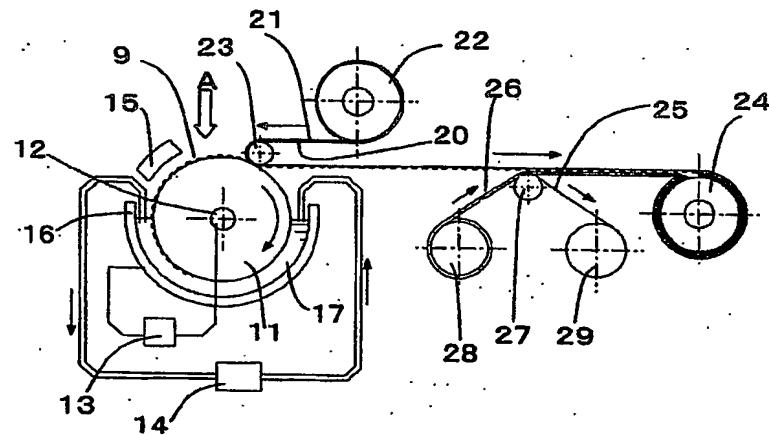
- 1 … 積層セラミックコンデンサ(セラミック電子部品)
- 2 … 絶縁層
- 3 … 内部電極(導体層)
- 4 … セラミック層
- 5 … 外部電極
- 7 … 導電性膜
- 8 … マスク層
- 9 … 金属メッキ膜
- 11 … 基体
- 12 … 回転軸
- 13 … 電源装置
- 14 … 循環装置
- 15 … 乾燥部
- 16 … メッキ槽(陽極)
- 17 … メッキ液
- 20 … 樹脂フィルム
- 21 … 粘着層
- 22 … 送り出し部
- 23 … 加圧ローラ

- 24 . . . 卷き取り部
- 25 . . . 樹脂フィルム
- 26 . . . セラミックグリーンシート
- 27 . . . 加圧ローラ
- 28 . . . 供給部
- 29 . . . 収納部
- 30 . . . 非導電性微粒子

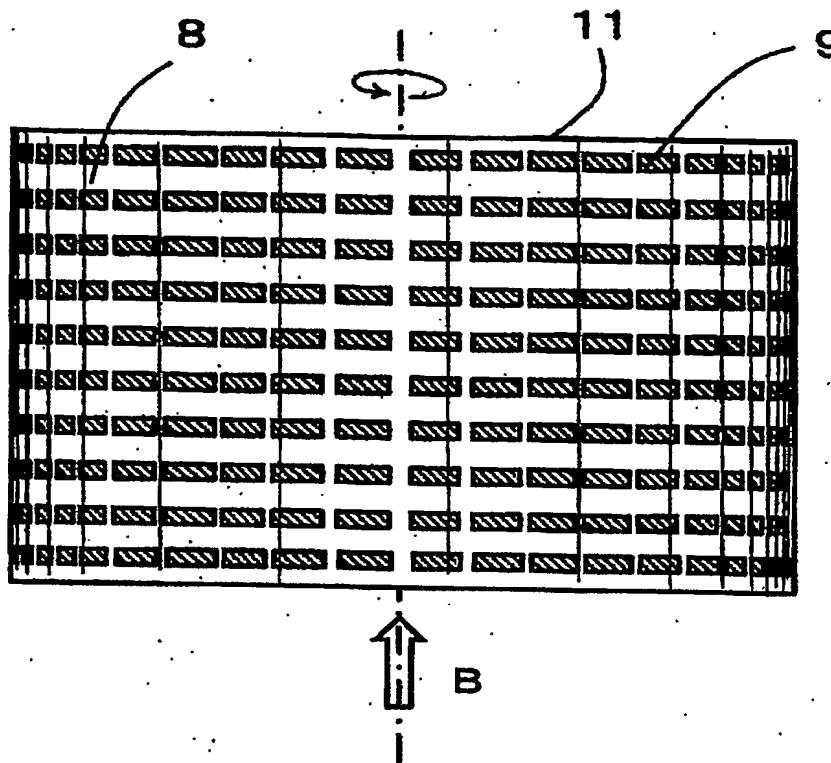
【書類名】図面
【図1】



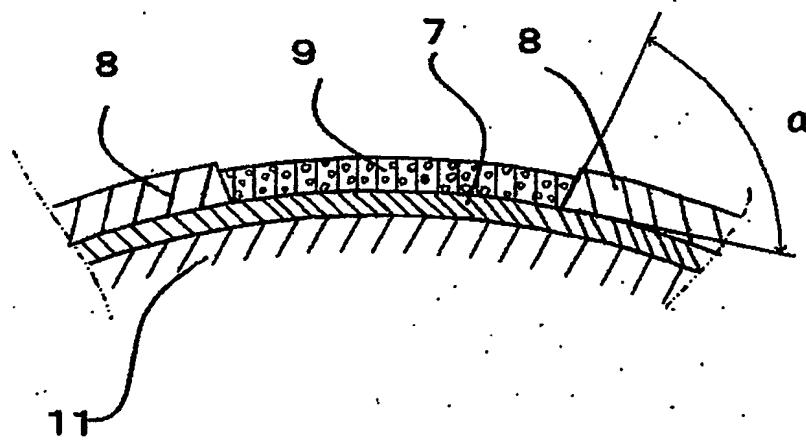
【図2】



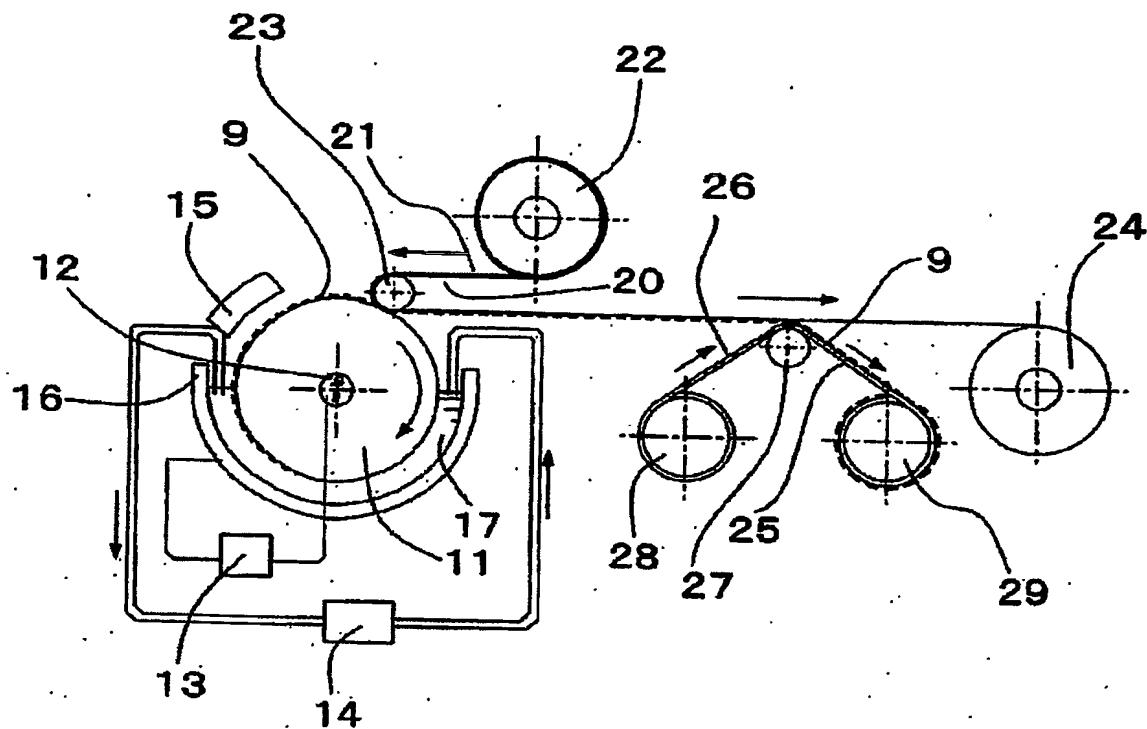
【図3】



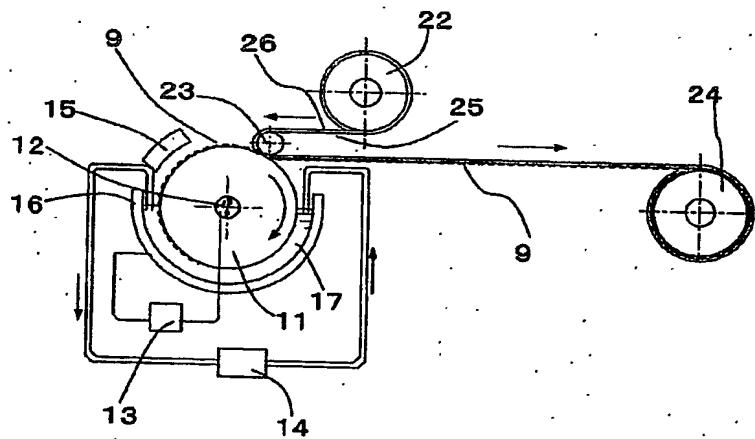
【図4】



【図5】



【図 6】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】導体層の厚みを薄くして小型のセラミック電子部品を製作することができ、しかも導体層やセラミック層に変形やクラック等の不具合が生じるのを有効に防止することができるセラミック電子部品の製造方法を提供する。

【解決手段】円柱状基体11の凸曲面に導電性膜を形成した後にマスク層を形成し、この基体を軸周りに回転させながら、非導電性微粒子30を含む電解メッキ液にその一部を浸漬させてマスク層のない領域に非導電性微粒子30を含む導体層9を形成させて、この導体層9をセラミックグリーンシートに転写し、焼成することによりセラミック電子部品を得る。

【選択図】図2

特願 2003-431562

出願人履歴情報

識別番号

[000006633]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1998年 8月21日

住所変更

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
京セラ株式会社